

D3

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 30 11 235 A 1**

⑤① Int. Cl. 3:
C 09 B 41/00
C 09 B 29/01

⑳ Aktenzeichen: P 30 11 235.7
㉔ Anmeldetag: 22. 3. 80
㉚ Offenlegungstag: 1. 10. 81

Barüdereigentum

㉚① Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉚② Erfinder:
Schmeidl, Karl, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal, DE

DE 30 11 235 A 1

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Flüssigeinstellungen basischer Azofarbstoffe

DE 30 11 235 A 1

3011235

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/034377

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Flüssigeinstellungen basischer Azofarbstoffe aus m-Phenylendiaminen, die noch durch Alkyl oder Alkoxy substituiert sein können, durch Diazotierung und Kupplung, dadurch gekennzeichnet, daß man die m-Phenylendiamine in carbonaurer Lösung diazotiert und kuppelt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonsäuren Ameisensäure oder Essigsäure verwendet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man pro Mol m-Phenylendiamin mindestens 0,9 Mol Carbonsäure verwendet.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Diazotierung Natriumnitrit oder ein Alkylnitrit verwendet.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylnitrit Neopentylglykoldinitrit verwendet.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man pro Mol m-Phenylendiamin 0,55 bis 0,75 Mol an Nitrit berechnet als salpetrige Säure verwendet.
7. Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Farbstoffe zum Färben von Papier, Leder oder anionisch modifizierten Fasern.

152/80 Bg/Be 20.03.1980

130040/0443

ORIGINAL INSPECTED

3011235

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/034377

-2-

Verfahren zur Herstellung von Flüssigeinstellungen basischer Azofarbstoffe

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von basischen Azofarbstoffen aus m-Phenylendiaminen, die noch durch Alkyl oder Alkoxy substituiert sein können, durch Diazotierung und Kupplung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die m-Phenylendiamine in carbonsaurer Lösung diazotiert und kuppelt.
- 10 Als Lösungsmedium kommen z.B. C₁- bis C₄-Alkansäuren in Betracht, die z.B. noch durch Fluor, Chlor, Hydroxy oder Methoxy substituiert sein können. Im einzelnen seien z.B. Fluoressigsäure, Chloressigsäure, Dichloressigsäure, Hydroxyessigsäure, Methoxyessigsäure und vorzugsweise Amei-
- 15 sen-, Essig- oder Propionsäure genannt.
- 20 Das Lösungsmedium kann weiterhin Wasser oder andere Lösungsmittel, wie Alkanole, Glykole, Glykolether oder Amide, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Ethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylether, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder auch Butyrolacton enthalten.
- 25 In der Regel enthält das für die Diazotierung und Kupplung verwendete Lösungsmedium ungefähr 20 - 70 % Carbon-säure und als Rest 30 - 80 % Wasser.
- 30 Zum Diazotieren eignen sich z.B. Alkalinitrite, insbesondere jedoch Alkylnitrite, die nach der Reaktion in Lösungsmittel übergehen. Solche Alkylnitrite sind beispielsweise in der DE-OS 21 44 420 beschrieben, im einzelnen sei beispielsweise Propylenglykoldinitrit, Dipropylenglykoldinitrit oder Neopentylglykoldinitrit genannt. Als Alkalinitrit
- 35

130040/0443

3011235

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z. 0050/034377

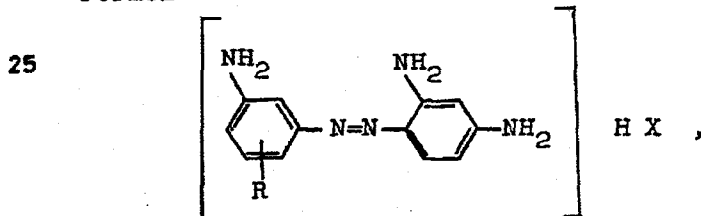
- 3 -

kommt insbesondere Natriumnitrit in Betracht.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, daß man das m-Phenylendiamin oder m-Phenylen-
5 diamingemisch in carbonsaurer Lösung vorlegt und dann das Diazotierungsmittel zugibt. Reaktionstemperaturen von unge-
fähr -10 bis +30°C sind geeignet. Nach dem Nachrühren für 1/2 bis ungefähr 4 Stunden erhält man direkt eine Farbstoff-
lösung, die dann durch Zugabe von Wasser, Carbonsäure oder
10 weiteren Lösungsmitteln insbesondere zur Kältestabilisie-
rung auf Typstärke eingestellt werden kann. Zweckmäßiger-
weise wird nach dem Nachrühren noch eine Erwärmung auf un-
gefähr 50°C und danach eine Filtration eingeschaltet. Ein-
zelheiten der Reaktionsführung können den Beispielen ent-
15 nommen werden.

Die Mengenverhältnisse werden zweckmäßigerweise so ge-
wählt, daß die verfahrensgemäß hergestellten Lösungen un-
gefähr 15 bis 40 % Farbstoff enthalten.

20 Die verfahrensgemäß hergestellten Lösungen enthalten als Farbstoffe im wesentlichen Verbindungen der allgemeinen Formel



30 wobei R Alkyl, insbesondere Methyl oder auch Methoxy und X ein als Anion abspaltbarer Rest sind, ferner liegen Ver-
bindungen vor, die durch weitere Diazotierung von Amino-
gruppen und Kupplung entstehen.

35

130040/0443

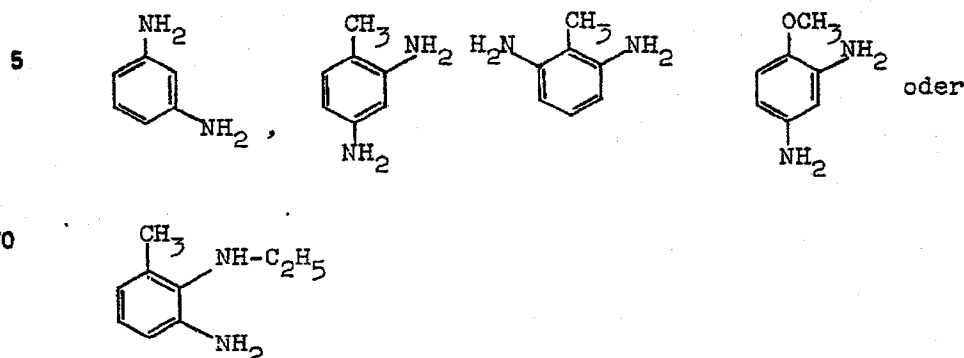
3011235

BASF Aktiengesellschaft

- 5 -
- 4 -

O.Z. 0050/034377

Als m-Phenylendiamine werden insbesondere folgende Verbindungen verwendet:



- 15 Die Reaktionsprodukte sind z.B. unter den Handelsnamen Bismarckbraun G und R oder Vesuvin bekannt und dienen zur Färbung von Papier, besonders Altpapier oder Leder oder auch zum Färben anionisch modifizierter Fasern, z.B. Acrylnitrilpolymerisaten. Durch Abmischen mit anderen basischen
- 20 Farbstoffen können natürlich auch andere Farbtöne, wie Schwarz, eingestellt werden.

Gegenüber den bekannten Verfahren zur Herstellung von Flüssigeinstellungen dieser basischen Farbstoffe bietet das erfindungsgemäße Verfahren große Vorteile, weil man direkt,

25 d.h. ohne die zumeist schwierige Zwischenisolierung der Farbstoffbase, die in ein gut lösliches Salz überführt werden muß, eine allen Ansprüchen der Praxis genügende Flüssigeinstellung erhält. Es treten somit auch keine Abwasser-

30 probleme auf.

Überraschend war bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vor allem, daß die Diazotierung in Gegenwart von Carbonsäuren, d.h. ohne Mineralsäuren, gelingt und daß man Lösungen

35 trotz langsamer Zugabe des Diazotierungsmittels erhält, die

130040/0443

3011235

BASF Aktiengesellschaft

- 4 -
- 5 -

O.Z. 0050/034377

Ohne Ausfällung von Farbstoff mit Wasser mischbar sind.
Durch Variation der Reaktionsbedingungen gelingt es zudem,
Farbstoffe herzustellen, die Papier in unterschiedlichen
Nuancen färben.

5

Trotz der erfindungsgemäßen "Eintopffahrweise", d.h. ohne
die Möglichkeit Neben- oder Zersetzungsprodukte abzutrennen,
gelingt es Farbstoffe herzustellen, die den bisherigen Han-
delsmarken an Brillanz gleichkommen oder sie sogar über-
treffen.

10

Weiterhin tritt bei den Flüssigeinstellungen keine Stick-
stoffabspaltung mehr auf, die zuweilen bei den bereits exi-
stierenden Flüssigmarken zu Schwierigkeiten geführt hat.

15

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Angaben über
Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das
Gewicht.

20 Beispiel 1

In eine Mischung aus 360 Teilen Essigsäure, 80 Teilen Was-
ser und 60 Teilen Glykol werden 105 Teile m-Phenylendiamin
eingebracht und unter Rühren und Erwärmen aufgelöst. Dann
kühlt man auf 8 bis 10°C ab und trägt portionsweise in et-
war eineinhalb Stunden 47 Teile Natriumnitrit ein. Die Tem-
peratur hält man durch Kühlen im Bereich um 8 bis 13°C.
Nach beendeter Zugabe rührt man eine halbe Stunde nach,
gibt 10 Teile m-Phenylendiamin hinzu und rührt noch weitere
3 Stunden bei 8 bis 13°C. Hernach erwärmt man etwa 1 Stunde
lang auf 35 bis 40°C und kühlt dann ab.

25

30

Die so erhaltene Farbstofflösung färbt Papier rotstichig
braun.

35

130040/0443

3011235

BASF Aktiengesellschaft

-5-

O.Z. 0050/034377

-6-

Beispiel 2

105 Teile m-Phenylendiamin werden in einer Mischung aus
360 Teilen Essigsäure, 50 Teilen Wasser und 60 Teilen Gly-
5 kol gelöst. Zur vorgelegten Lösung läßt man bei etwa 10°C
in eineinhalb Stunden 53 Teile Neopentylglykoldinitrit hin-
zufließen. Man kühlt und läßt die Temperatur nicht über
13°C ansteigen. Nun läßt man eine Stunde nachrühren und
gibt dann 4 Teile m-Phenylendiamin hinzu. Nach weiterem
10 zweistündigem Nachrühren bei 8 bis 13°C wird eine Stunde
lang auf 35 bis 40°C erwärmt und anschließend abgekühlt.
Durch Zugabe von 55 Teilen Wasser wird die Farbstofflösung
auf die Farbstärke der im Beispiel 1 erhaltenen Lösung ab-
geschwächt.

15 Die Papierfärbung ist im Vergleich zur Lösung aus Bei-
spiel 1 gelbstichiger braun. -

Beispiel 3

20 115 Teile 1,3-Diaminobenzol werden in einer Mischung aus
140 Teilen Wasser und 72,2 Teilen einer 84,1-prozentigen
Ameisensäure gelöst und auf 5°C abgekühlt. Man läßt dann
unter Rühren und Kühlen in etwa eineinhalb Stunden 53 Teile
25 Neopentylglykoldinitrit hinzufüllen, ohne daß die Tempe-
ratur über 15°C ansteigt. Nach beendeter Zugabe läßt man
3 Stunden bei etwa 10 bis 15°C nachrühren, gibt dann 140
Teile Essigsäure und 70 Teile Wasser hinzu und erwärmt an-
schließend eine Stunde lang auf 35 bis 40°C. Man gibt dann
30 60 Teile Glykol und 42 Teile Wasser hinzu und kühlt ab.

Die so erhaltene Farbstofflösung färbt im Vergleich zur
Lösung aus Beispiel 2 Papier deutlich gelber bei gleicher
Farbstärke.

35

130040/0443

3011235

BASF Aktiengesellschaft

- 6 -

O.Z. 0050/034377

- 7 -

Beispiel 4

101,4 Teile Toluylendi-amin-2,4 und 54,6 Teile Toluylendi-amin-2,6 werden in 170 Teilen Wasser gelöst, dann werden
5 98 Teile 84,1-prozentige Ameisensäure zugegeben und auf 5°C abgekühlt. In eineinhalb Stunden läßt man unter Rühren
74 Teile Neopentylglykoldinitrit hinzufließen und hält hierbei die Temperatur durch Kühlen im Bereich um 5 bis 15°C. Nach beendeter Zugabe rührt man 3 Stunden nach und
10 läßt auf Raumtemperatur kommen. Die Lösung wird dann mit 100 Teilen Essigsäure und 55 Teilen Glykol verdünnt.

Die Färbungen auf Papier sind gelbstichig braun mit geringer Brillanz.

15

Beispiel 5

2 028 Teile 1-Methyl-2,4-diaminobenzol und 1 092 Teile 1-Methyl-2,6-diaminobenzol werden in einer Mischung aus
20 4 520 Teilen Eisessig und 1 480 Teilen Wasser gelöst. Man kühlt auf etwa 10°C ab und läßt in ungefähr 4 Stunden unter Kühlen 1 460 Teile Neopentylglykoldinitrit hinzufließen. Während der Zugabe hält man die Temperatur im Bereich um 0 bis 15°C. Anschließend rührt man 3 Stunden nach
25 und erwärmt dann 2 Stunden lang auf 50 bis 55°C. Hernach verdünnt man mit 1 300 Teilen Glykol und 1 600 Teilen Wasser.

30 Gegenüber dem Farbstoff aus Beispiel 4 ist diese Lösung (nach photometrischer Beurteilung) gleich farbstark, die Nuance ist röter und der Farbton nach visueller Beurteilung der Papierfärbung stumpfer.

35

130040/0443

74073

74073 D/41 BASFAG 22.03.80-DE-011235 (30.09.81) C09b-29/* C09b-37 C09b-41 C09b-67/34	E21 F06 BADI 22.03.80 *EP --36-553	E(21-C1) F(3-F2, 3-F16B, 5-A6D) 051
Liquid basic azo dyestuff formulation prodn. - from meta:phenylene di:amine cpd. by diazotisation and coupling in carboxylic acid soln.,		
D/S: E(CH DE FR GB IT LJ).		
In the prodn. of liquid formulations of basic azo dyestuffs (I) from opt. alkyl- or alkoxy- substd. m-phenylenediamine (II), diazotisation and coupling of (II) are carried out in carboxylic acid (III) soln. (III) pref. is formic or acetic acid.		
<u>USE/ADVANTAGES</u> (I) formulations are specified for dyeing paper, leather or anionically modified fibres. The formulations are miscible with water without pptn. and give brilliant results. No elimination of N ₂ occurs.		
<u>PREFERRED</u> The amt. of (III) used is at least 0.9 mole/mole (II). Diazotisation is carried out with NaNO ₂ or an alkyl nitrite, esp. neopentyl glycol dinitrite, in an amt. equiv. to 0.55-0.73 mole HNO ₂ /mole (II).		
<u>EXAMPLE</u> 105 (wt.) pts. m-phenylenediamine (IIA) were dissolved in a mixt. of 360 pts. acetic acid, 80 pts. water and 60 pts. glycol, cooled to 8-10°C and treated with 47 pts. NaNO ₂ in portions in 1½ h, 10 pts. (IIA) were added, then the mixt. was stirred 3 h at 8-13°C, heated 1 h at 35-40°C and cooled again. The resultant dyestuff soln. dyed paper reddish-brown. (10pp016). (G) ISR: DS2312087 FR2406656 FR2335493.		
EP--36553		

EP--36553

D3a